

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-181068

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/075
B41N 1/14
G03F 7/00
G03F 7/09

(21)Application number : 10-360642

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 18.12.1998

(72)Inventor : SHIMIZU SHINJI

KOJIMA YASUHIKO

OE KOJI

MINAMI TSUTOMU

TADANAGA SEIJI

MATSUDA ATSUNORI

(54) ORIGINAL PLATE OF PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE AND MANUFACTURE OF PRINTING PLATE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an original plate of a planographic printing plate that enables a novel plate making method with which an image can be formed by irradiation with light in the offset printing field.

SOLUTION: A petaloid alumina layer, a titanium dioxide layer and a coating of a polysiloxane containing silicon atoms to which organic groups bond are successively disposed on a glass, ceramic or metallic substrate to obtain the objective original plate of a planographic printing plate. The original plate is imagewise irradiated with an active light, high density energy light or radiation for manufacturing the objective printing plate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The lithography version original edition characterized by preparing on a base a petaloid alumina layer, a titanium oxide layer, and the polysiloxane coat containing the silicon atom which the organic machine combined at this order.

[Claim 2] The lithography version original edition according to claim 1 which is the alumina layer of the petaloid which said petaloid alumina layer dries a coat with the application liquid which consists of an aluminum alkoxide and a stabilizing agent at least, and becomes by having carried out hot water processing or heating steam treatment of the alumina film which heat-treated and formed membranes, and having dried and calcinated it.

[Claim 3] The lithography version original edition according to claim 1 or 2 whose organic machine concerned in the polysiloxane coat containing said silicon atom which the organic machine combined is at least one sort chosen from the group which consists of the alkyl group, the alkylene machine, aryl group, and heterocycle machine of carbon numbers 1-30.

[Claim 4] The polysiloxane coat containing said silicon atom which the organic machine combined as the organic machine concerned The alkoxysilane compounds which have at least one of at least one sort of organic machines chosen from the group which consists of the alkyl group, the alkylene machine, aryl group, and heterocycle machine of carbon numbers 1-30 The lithography version original edition given in any of the claims 1-3 which are what is prepared from the partial hydrolysis condensate of the alkoxysilane compounds concerned, or the hydrolysis condensate of the alkoxysilane compounds concerned they are.

[Claim 5] The lithography version original edition given in any of the claims 1-4 said bases of whose are a glass substrate, a ceramic substrate, or a metal substrate they are.

[Claim 6] the lithography version original edition given in any of claims 1-5 they are -- an activity beam of light, a high-density energy beam of light, or radiation -- a picture -- the printing lithographic plate production method characterized by irradiating like and producing a printing lithographic plate

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-181068

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl.

603F 7/075
B41N 1/14
603F 7/00
603F 7/09

(21)Application number : 10-360642

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 18.12.1998

(72)Inventor : SHIMIZU SHINJI
KOJIMA YASUHIKO
OE KOJI
MINAMI TSUTOMU
TADANAGA SELJI
MATSUDA ATSUNORI(54) ORIGINAL PLATE OF PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE AND MANUFACTURE OF PRINTING PLATE
USING THE SAME

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an original plate of a planographic printing plate that enables a novel plate making method with which an image can be formed by irradiation with light in the offset printing field.**SOLUTION:** A petaloid alumina layer, a titanium dioxide layer and a coating of a polysiloxane containing silicon atoms to which organic groups bond are successively disposed on a glass, ceramic or metallic substrate to obtain the objective original plate of a planographic printing plate. The original plate is imagewise irradiated with an active light, high density energy light or radiation for manufacturing the objective printing plate.**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-181068

(P 2 0 0 0 - 1 8 1 0 6 8 A)

(43) 公開日 平成12年6月30日(2000.6.30)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	フォーマット (参考)
G03F 7/075	511	C03F 7/075	511 2H025
B41N 1/14		B41N 1/14	
G03F 7/00	503	C03F 7/00	503 2H114
7/09	501	7/09	501

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全8頁)

(21) 出願番号	特願平10-360642	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成10年12月18日(1998.12.18)	(72) 発明者	清水 真司 群馬県館林市大街道1-9-14
		(72) 発明者	児島 靖彦 埼玉県鴻巣市赤見台1-14-3-403
		(72) 発明者	小江 紘司 埼玉県北本市東間5-90
		(72) 発明者	南 努 大阪府大阪狭山市大野台2-7-1
		(74) 代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版およびそれを用いた印刷刷版作製方法

(57) 【要約】

【課題】 オフセット印刷分野において、光照射により画像形成できる新規な製版方法が可能な平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 本発明の第一の構成は、ガラス、セラミックあるいは金属製の基板上に花卉状アルミナ層、酸化チタン層、有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層をこの順に設けて成ることを特徴とする平版印刷版原版であり、第二の構成は、前記した印刷版原版に活性光線、高密度エネルギー光線又は放射線を画像様に照射することを特徴とする印刷刷版作製方法である。

(2)

特開2000-181068

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に花卉状アルミナ層、酸化チタン層、有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層をこの順に設けたことを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項2】 前記した花卉状アルミナ層が、少なくともアルミニウムアルコキシドと安定化剤とからなる塗布液で皮膜を乾燥し熱処理して成膜したアルミナ膜を、熱水処理又は加熱水蒸気処理し、乾燥、焼成したこととなる花卉状のアルミナ層である請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項3】 前記した、有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層に於ける当該有機基が、炭素数1～30のアルキル基、アルキレン基、アリール基および複素環基より成る群から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2に記載の平版印刷版原版。

【請求項4】 前記した、有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層が、当該有機基として、炭素数1～30のアルキル基、アルキレン基、アリール基および複素環基より成る群から選ばれる少なくとも1種の有機基の少なくとも1個を有するアルコキシシラン化合物類、当該アルコキシシラン化合物類の部分加水分解縮合物もしくは当該アルコキシシラン化合物類の加水分解縮合物より調製されるものである請求項1～3の何れかに記載の平版印刷版原版。

【請求項5】 前記した基体が、ガラス基板、セラミック基板又は金属製基板である請求項1～4の何れかに記載の平版印刷版原版。

【請求項6】 請求項1～5の何れかに記載の平版印刷版原版に、活性光線、高密度エネルギー光線又は放射線を画像様に照射し、印刷刷版を作製することを特徴とする印刷刷版作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オフセット印刷分野で使用される平版印刷版に関し、特に新規な基板を持つ平版印刷版原版およびそれを用いた新規な印刷刷版作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】オフセット印刷分野で使用される平版印刷版原版は、活性光線あるいは高密度エネルギー光線を画像様に照射し、該照射部をアルカリ性現像液に可溶化せしめて除去し、残された非画像部を印刷刷版のインキ受容部として印刷に供する方法、あるいは高密度エネルギー光線を用いて画像様にインキ受容層を焼成・破壊させ、残された非破壊部をインキ受容部として印刷に供する方法などが知られている。

【0003】具体的な従来技術としては、例えば、特開昭57-2112、436号、同57-2112、437号、同58-87、555号、同61-245、154

2

号、特開平3-9、360号、同3-211、555号等による、表面を親水性処理した基板の上にアルカリ水可溶性又は膨潤性のポリマーと α -キノンジアジド化合物を主構成成分とする感光性層を設け、活性光線照射により照射部をアルカリ水に可溶化せしめ、その後アルカリ性現像液により該照射部を溶解除去し、残された非画像部をインキ受容部とする印刷刷版を得る技術がある。

【0004】又、別の技術として、例えば、特開平7-20、629号、同7-271、029号、同8-220、752号、同9-171、254号、同9-211、863号、同9-211、864号、同9-211、865号、同9-304、931号等による、表面を親水性処理した基板の上に、アルカリ水可溶性又は膨潤性のポリマー、光を吸収し熱を発生する物質及び熱により酸を発生する化合物を主構成成分とする感光性層を設け、高密度エネルギー光線照射により照射部をアルカリ水に可溶化せしめ、その後アルカリ性現像液により該照射部を溶解除去し、残された非画像部をインキ受容部とする印刷刷版を得る技術がある。

【0005】更に、例えば、特開平9-1、916号、同10-3、164号、同10-39、498号等による、表面を親水性処理した基板の上に、バインダー樹脂、光を吸収し熱を発生する物質及び熱により分解する化合物を主構成成分とする樹脂層を設け、高密度エネルギー光線照射により照射部を燃焼・破壊して除去し、残された非画像部をインキ受容部とする印刷刷版を得る技術がある。

【0006】これらの技術はどれも表面を親水性処理した基板の上に樹脂層を設け、樹脂層中に光を受けて化学的ないしは物理的变化を起こす化合物を含有せしめ、光線の照射後、樹脂層照射部に起こる化学的ないしは物理的变化を利用して照射部を除去して印刷刷版を得る技術である。

【0007】一方、光触媒性酸化チタンを用いた皮膜は、例えば、特開平7-155、598号、同8-66、635号、同8-131、834号、同8-131、842号、同8-224、481号、同9-57、912号、同9-78、791号、同9-225、387号、同9-227、156号、同9-227、805号、同9-227、829号、同9-227、831号、同9-227、832号、同9-241、038号、同10-81、840号、同10-85、608号、同10-85、609号、同10-85、610号、同10-95、635号、同10-114、545号、同10-114、546号、国際公開番号96-14、932号、同96-29、375号、同97-23、572号等に於いて、それらを用いた部材や形成方法について開示されている。即ち、例えば、テトラエトキシチタンのような有機チタン化合物の加水分解と脱水縮重合により先ず基材の表面を無定形チタニアで被覆

(3)

特開2000-181068

3

し、次いで400～600℃の温度で焼成することにより、無定形チタニアを結晶性チタニア（アナターゼ）に相変化させることにより、水との接触角が極めて小さい耐摩耗性に優れた基材表面を形成することができる。更に、光触媒性チタニアにシリカ又は酸化錫を配合させる好ましい別の方法もある。又別の方法として、未硬化又は部分的に硬化したシリコーン（オルガノポリシロキサン）又はシリコーンの前駆体からなる塗膜形成要素に光触媒酸化チタンを分散させてなる塗料用組成物を基材の表面に塗布し、塗膜形成要素を硬化させてシリコーン塗膜を形成した後、光触媒を光励起すると、シリコーン分子の珪素原子に結合した有機基は光触媒作用により水酸基に置換され、光触媒性コーティングの表面は超親水化される。更に、表面エネルギー増強剤として、固体酸又は固体塩基を添加することは、親水性を保持するため好ましい。

【0008】このようにして作製された光触媒性酸化チタンを用いた皮膜表面に、光触媒のバンドギャップエネルギーより高い光エネルギーの波長の光を照射すると、光励起された表面は高度に親水化する。この特性を利用して、例えば、鏡の防曇作用、窓ガラスの防曇作用、セラミック表面の汚染防止作用、セラミック表面の抗菌作用等への応用等が図られている。しかしながら、従来の光触媒酸化チタンを用いた皮膜表面は、光励起を中断すると親水性が次第に減衰する点、親水性は高いものの表面に於ける保水性が乏しい点等の問題があり、平版印刷用の基板表面材料として利用されたことはなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の課題は、酸化チタンの光励起による親水化を利用した平版印刷版原版であって、親水性の維持、保水性及びインキ受容性に優れた平版印刷用の平版印刷版原版を提供することである。又、本発明の第二の課題は、前記した印刷版原版を用いて、光を照射するだけという非常に簡便でクリーンな製版方法の特徴とする印刷版作製方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、酸化チタンの薄膜を花卉状アルミナ層の上に設けることによって、保水性に乏しい等の、印刷版用基板として使用する際の問題点を解決できることを新たに発見し、しかも酸化チタン層上に有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層を設けることによりインキ受容性が高まり、平版印刷版原版として使用可能なことを見出した。更に、このようにして得られる平版印刷版原版は、光を画像様に照射するだけの極めて簡便な方法、且つ、前述した従来の製版技術とは全く異なる原理による新しい方法で印刷版を製版出来ることを見出し本発明に至ったものである。

【0011】即ち、本発明の第一の構成は、ガラス基

4

板、セラミック基板又は金属製基板等を基体とし、該基体上に花卉状アルミナ層、酸化チタン層、有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層をこの順に設けたことを特徴とする平版印刷版原版である。又、本発明は前記した花卉状アルミナ層が、基体上に少なくともアルミニウムアルコキシドと安定化剤とからなる塗布液で皮膜を乾燥し熱処理して成膜したアルミナ膜を、熱水処理又は加熱水蒸気処理し、乾燥、焼成して作製する花卉状アルミナ層である平版印刷版原版を含む。

【0012】又、本発明の構成は、前記した有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層に於いて、当該有機基が炭素数1～30のアルキル基、アルキレン基、アリール基及び複素環基より成る群から選ばれる少なくとも1種である平版印刷版原版を含む。更に、本発明の構成は、前記した有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層が、珪素原子に結合した有機基として、炭素数1～30のアルキル基、アルキレン基、アリール基及び複素環基より成る群から選ばれる少なくとも1種の有機基の少なくとも1個を有するアルコキシシラン化合物類、当該アルコキシシラン化合物類の部分加水分解縮合物もしくは当該アルコキシシラン化合物類の加水分解縮合物より調製されるものである平版印刷版原版を含む。

【0013】本発明の第二の構成は、前記した平版印刷版原版に、活性光線、高密度エネルギー光線又は放射線を画像様に照射して印刷版作製することを特徴とする印刷版作製方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の平版印刷版原版について説明する。

【0015】本発明の平版印刷版原版は、まず、基体上に花卉状アルミナ層を設けたことを第一の特徴とする。本発明に用いることのできる基体としては、平版印刷版として利用することを考えて、ガラス基板やセラミック基板又は好ましくは厚さ1mm以下、更に好ましくは厚さ0.5mm以下の鉄板、ステンレス鋼板、トタン板、ニッケル鍍金鋼板、クロム鍍金鋼板等の金属製基板薄板で300℃以上での加熱焼成条件下でも相変化等の変質を起こさないものを選んで使用される。

【0016】本発明の平版印刷版原版は上記の基体上に花卉状アルミナ層を設けて作製される。ガラス基板上に花卉状アルミナ層を設けることは公知であって、例えば、南努ら、J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 103, No. 6, 582-585 (1995)、南努ら、Proc. of XVII, Int. Congress on Glass, Vol. 4, 445-449 (Beijing, China, 1995)、南努ら、New Glass, Vol. 12, No. 2, 42-45 (1996)、南努ら、Sol-Gel Optics IV, Proc. of

(4)

特開2000-181068

5

SPIE, Vol. 3136, 168-175 (San Diego, USA, 1997)、南努ら、J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 4, 1040-42 (1997)、南努ら、J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 12, 3213-16 (1997)、南努ら、表面技術, Vol. 48, No. 3, 58-63 (1997)、特開平9-202, 649号、同9-202, 650号、同9-202, 651号等に、花卉状アルミナ層及びその形成方法について開示されている。

【0017】本発明に於いては、花卉状アルミナ層はガラス基板のみではなく、セラミック基板や好ましくはステンレス鋼板、トタン板、ニッケル鍍金鋼板、クロム鍍金鋼板等の金属製基板上に設けて用いられる。即ち、花卉状アルミナ層を基体上に設ける具体的な方法としては、基体上に少なくともアルミニウムアルコキシドと安定化剤とからなる塗布液で皮膜を乾燥し熱処理して成膜したアルミナ膜を、熱水処理又は加熱水蒸気処理し、乾燥、焼成して作製することにより達成できる。

【0018】本発明に用いることのできるアルミニウムアルコキシドとしては、例えば、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム-n-ブトキシド、アルミニウム-sec-ブトキシド、アルミニウム-tert-ブトキシド、アルミニウムアセチルアセトナート等を挙げることができる。

【0019】本発明に用いる安定化剤としては、具体例として、例えば、アセチルアセトン、ジピロバイルメタン、トリフルオロアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン等の1, 3-ジケトン(β-ジケトン)化合物類及び/又はアセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸-i-soo-プロピル、アセト酢酸-tert-ブチル、アセト酢酸-i-soo-ブチル、アセト酢酸-2-メトキシエチル、2-ケト-n-バレリク酸メチル、3-メチル-2-ケト-n-バレリク酸メチル、2-ケト-α-プロニク酸メチル、2-ケト-ε-ナニク酸メチル等のβ-ケトエステル化合物類を挙げることができる。更に別の安定化剤として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類、更に一般的に使用される金属アルコキシドの安定化剤等も挙げることができる。

【0020】少なくともアルミニウムアルコキシドと安定化剤とから成る塗布液に使用される希釈溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-soo-プロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン等、及びこれらの混合溶媒を挙げることができる。

【0021】塗布液の作製方法としては、アルミニウム

6

アルコキシドが空気中の水分とすばやく反応してゲル化し白濁化するのを防ぐため、これを防止する効果のあるβ-ジケトン化合物類、β-ケトエステル化合物類又はアルカノールアミン類等の安定化剤を例えばモル比で1以上を加え、各種アルコール類の希釈溶媒で塗布し易い濃度まで、例えば10~20倍に希釈して塗布液とすることもできるし、予め少量の水を加えて部分加水分解もしくは完全加水分解してから塗布液とすることもできる。好ましい混合割合としては、モル比で、アルミニウムアルコキシド：希釈溶媒：安定化剤：水=1：10~100：0.5~2：0~5である。

【0022】基体上に塗布液を塗布する塗布方法としては、ディッピング法、スピニング法、ノズルフローコート法、スプレー法、リバーコート法、フレキシ法、印刷法、フローコート法、バーコート法等既知の塗布手段が適宜使用することができる。

【0023】次いで、塗布皮膜を乾燥し熱処理してアモルファスアルミナ層を形成させる条件としては、まず塗布皮膜が形成された基体を室温から100℃以下で数分から数時間乾燥させた後、約600℃以下、好ましくは550℃以下でしかも200℃以上の温度で、1分間から60分間焼成することによりアモルファスアルミナ層を形成することができる。

【0024】次に、基体の上にアモルファスアルミナ層が形成された材料には熱水処理又は加熱水蒸気処理が施される。すなわち、50~150℃の熱水中へ基体の上にアモルファスアルミナ層が形成された材料を10秒から24時間浸漬したり、熱水蒸気に1秒以上曝すことによりアモルファスアルミナ層の表面が解膠作用を受けて、特異で微小な孔状の空隙を持った花卉状の形状物がランダムに集合体化した表面表面を有するものとなり、目的とする平版印刷版の基板として使用可能な特異な空隙と形状化をした構造皮膜を得ることができる。

【0025】次いで花卉状構造皮膜が形成された基体を、室温から150℃前後までで10秒以上乾燥したのち、300~750℃の温度範囲で1分以上1時間以内の時間焼成することにより、目的とする強固で特異な微細空隙構造を持つ花卉状アルミナ膜を形成することができる。尚、花卉状アルミナ膜の膜厚としては、10nm以上10μm以下が好ましいものである。更に花卉状アルミナ膜は、中心線平均粗さを面拡張した平均面粗さR_a'値が17nm以上、且つ比表面積S_Bが1.5以上であることが好ましい。

【0026】本発明の酸化チタン層について説明する。本発明の酸化チタン層は前述の花卉状アルミナ層の上に設けられた酸化チタン皮膜であることを特徴とし、以下の方法によって作製される。即ち、例えば、チタンアルコキシドのような有機チタン化合物の加水分解と脱水縮合により花卉状アルミナの表面に無定形チタニア層を被覆する。この際、有機チタン化合物が空気中の水分と

(5)

特開 2000-181068

7

8

すばやく反応してゲル化し、白濁化するのを防ぐために特定の安定化キレート化剤として、 β -ジケトン（ β -ジケトン）化合物類及び／又は β -ケトエステル化合物類を使用することができる。また更に予め水を加えて部分加水分解もしくは完全加水分解してから、花卉状アルミナの表面に無定形チタニア層を被覆することもできる。次いで、花卉状アルミナの表面に設けた無定形チタニアを加熱焼成して酸化チタン層とする。

【0027】本発明に用いる有機チタン化合物の具体例としては、例えば、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ n -プロポキシチタン、テトラ n -ブトキシチタン、テトラ n -ブトキシチタン、テトラ n -ブトキシチタン、テトラメトキシチタン等や、チタニルアセチルアセチート等のチタンキレート等を挙げることができる。

【0028】本発明の花弁状アルミナの表面に無定形チタニア層を被覆する方法としては、まず、有機チタン化合物と β -ジケトン化合物類及び／又は β -ケトエステル化合物類等のキレート剤を例えばモル比で1以上を加え、各種アルコール類等の希釈溶媒で塗布し易い濃度まで、例えば10～20倍に希釈し、更に必要に応じて少量の水を加えて塗布液とする。好ましい混合割合としては、モル比で、有機チタン化合物：希釈溶媒：キレート剤：水＝1：10～100：0.5～2：0～5である。

【0029】この時使用するキレート剤の具体例としては、例えば、アセチルアセトン、ジピロバイルメタン、トリフルオロアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン等の1, 3-ジケトン（ β -ジケトン）化合物類及び／又はアセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸- i -s-o-p-ロピル、アセト酢酸- n -e-r-t-ブチル、アセト酢酸- i -s-o-ブチル、アセト酢酸-2-メトキシエチル、2-ケト- n -バレリク酸メチル、3-メチル-2-ケト- n -バレリク酸メチル、2-ケト-カプロニク酸メチル、2-ケト-エナンチク酸メチル等の β -ケトエステル化合物類を挙げることができる。

【0030】又、希釈溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、 n -プロピルアルコール、 i -s-o-p-ロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノ- n -プロピルエーテル、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン等、及びこれらの混合溶媒を挙げることができる。

【0031】花卉状アルミナ層上に無定形チタニア層塗布液を塗布する塗布方法としては、ディッピング法、スピンコート法、ノズルフローコート法、スプレー法、リバースコート法、フレキシ法、印刷法、フローコート法、パーコート法等、既知の塗布手段が適宜使用することができる。塗布された無定形チタニア層は、室温から

150℃で数秒から数時間乾燥させる。

【0032】次いで、本発明による花卉状アルミナ層の表面に設けた無定形チタニアを焼成するには、200～900℃、好ましくは300～700℃の温度で1分から2時間焼成することにより達成される。本発明による酸化チタン層の膜厚としては、10nm～10 μ mが好ましい。

【0033】また別の花卉状アルミナ層の表面に酸化チタン層を設ける方法として、四塩化チタン又は硫酸チタンの酸性水溶液に、必要に応じてアルカリ水溶液を添加して塗布液とし、花卉状アルミナ層の表面に塗布して乾燥し、好ましくは300～700℃の温度で1分から2時間焼成して酸化チタン層を設ける方法や、結晶性酸化チタンゾルを花卉状アルミナ層の表面に塗布して乾燥する方法等があり、いずれの方法も本発明の酸化チタン層作製方法として利用できる。

【0034】本発明の有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層は、当該有機基が炭素数1～30のアルキル基、アルキレン基、アリール基及び複素環基より成る群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とし、有機基として炭素数1～30のアルキル基、アルキレン基、アリール基及び複素環基より成る群から選ばれる少なくとも1種の有機基の少なくとも1個を有するアルコキシシラン化合物類、当該アルコキシシラン化合物類の部分加水分解縮合物もしくは当該アルコキシシラン化合物類の加水分解縮合物より調製されたものである。

【0035】また、当該アルコキシシラン化合物類のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 n -プロポキシ基、ブトキシ基、 β -メトキシエトキシ基などの炭素数が10以下の低級アルコール類から導かれるアルコキシ基を挙げることができる。

【0036】本発明の有機基が結合した珪素原子を含有するアルコキシシラン化合物の具体例としては、例えば、ジアリルジエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、1, 2-ビス（ブチルジエトキシシリル）エタン、プロモフェニルトリメトキシシラン、ジ（3-クロロプロピル）ジメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ジイソブチルジエトキシシラン、3-（メタアクリルオキシ）プロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、4-トリルトリメトキシシラン、3-（トリエトキシシリル）プロピルシクロペンタンジェン、トリビニルエトキシシラン等が挙げられる。

【0037】本発明の有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層を本発明の酸化チタン層上に設ける方法は、上記有機基が結合した珪素原子を含有す

(6)

特開 2000-181068

9

るアルコキシシラン化合物類の中から1種以上を選び、それらを溶解可能な有機溶媒を選んで溶解させ、必要に応じて他の添加剤を加えて塗布液とし、ディッピング法、スピンコート法、ノズルフローコート法、スプレー法、リバースコート法、フレキシコ法、印刷法、フローコート法、パーコート法等、既知の塗布手段により塗布し、乾燥、焼成して作製することができる。この時使用できる有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-s-o-プロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノ*n*-プロピルエーテル、2-メトキシエタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルエステル、メチルセルソルブアセテート等のエステル類、テトラヒドロフラン等の複素環化合物等を挙げることができる。その他添加剤としては、各種界面活性剤、塗布助剤、酸触媒等を挙げることができる。又、乾燥には、室温から150℃以下で数分から数時間乾燥させることにより、焼成は200～500℃で1分から1時間加熱処理することによって硬度及び耐久性に優れた、本発明の有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層を作製することができる。有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層の膜厚としては、5 nm～10 μmが好ましい。

【0038】本発明の平版印刷版原版を用いた印刷刷版の作成方法について説明する。本発明の平版印刷版原版に画像書き込みを行うことのできる光源としては、活性光線として300 nm以下の紫外線光、高密度エネルギー光線としてエキシマレーザーや半導体レーザーの第二高調波、第三高調波、及び第四高調波で波長が300 nm以下のレーザー、放射線として電子線やX線等を挙げることができる。平版印刷版原版に画像書き込みを行う方法としては、活性光線や放射線による全面照射の場合にはガラス板上に形成された画像等をマスクとして全面照射すれば目的とする画像を本発明の平版印刷版原版の上に作製することができる。高密度エネルギー光線や放射線ビームを光源とする場合には、予めコンピューター等によりデジタル化された情報を用いて、光源ビームを直接本発明の平版印刷版原版に走査照射することにより画像が形成される。照射条件は、有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層の厚さや光源パワーの強度によって大きく変わるため特定できないが、時間的には数秒から数時間以内である。その終了点は、該光照射部の水との接触角が、5度以下の超親水性となることによって知ることができる。すなわち、詳細なメカニズムは不明であるが、光照射された部分では酸化チタンによる光触媒作用により、有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層部分の水との接触角が

10

5度以下となって超親水化する。この様に、本発明による印刷刷版作製方法としては、光を照射するだけで良く、現像液による現像処理など煩わしい工程を経る必要はない。

【0039】本発明による平版印刷版原版から得られた印刷刷版は、前述の親水部は印刷に於ける非画像部となり、又その他部分はインキ受容部となって印刷画像部となる。この時得た印刷刷版は、そのまま印刷刷版として用いることも可能であるが、印刷前に予めガム液等により不感脂化するのが望ましい。

【0040】不感脂化とは、今日広く印刷業界で一般に行われている印刷に際しての前処理であって、印刷刷版の親水性部分へのインキ着肉による印刷汚れを防止する目的で行われる。すなわち、水に水系の不感脂化剤（例えば、アラビアゴム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース等の天然水溶性高分子やポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の水溶性合成高分子）や必要に応じて酸や界面活性剤が加えられて作製されたガム液を、印刷刷版に塗布して親水部を不感脂化した後、乾燥して印刷刷版とし、印刷に供される。この時使用されるインキは、通常の感光性平版印刷刷版を使用して行われる印刷と全く同じインキを使用しして印刷することができる。

【0041】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳しく具体的に説明するが、もとより本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0042】【実施例1】トリブトキシアルミニウム24.3 gを攪拌しつつイソプロピルアルコール100 g中に添加する。更に攪拌しつつアセト酢酸エチルエステル13 gを添加し、室温にて1時間攪拌した。次いで、イソプロピルアルコール20 gと水7.2 gの混合液を攪拌しつつ加え、添加後さらに3時間攪拌して塗布液とした。塗布液中に2.5×2.5 cmの予め脱脂処理を施したガラス板を漬け、持ち上げるディッピング法によりアルミナゾル層をガラス基板上に設けた。風乾後、400℃にて10分間焼成した後、90℃の熱水中に10分間浸漬した。浸漬終了後、再度400℃にて10分間焼成することにより花卉状アルミナ層を形成できた。10,000倍の電子顕微鏡にて表面が花卉状の特異な形状をしていることが確認できた。

【0043】チタニウムテトラ*n*-ブトキシドモノマー3.4 gをエタノール46 gに溶解した溶液に、攪拌しながらアセチルアセトン1 gとエタノール14 gの混合液を添加した。添加後3時間室温にて攪拌した後、水0.72 gとエタノール14 gの混合液を加えて更に2時間攪拌した。作製したチタニウムゾル溶液を用い、スピナーにより、3000 rpm、15秒間の条件下で先の花弁状アルミナ層を設けたガラス基板上に塗布した。風乾後、500℃、30分間焼成して酸化チタン層を形

(7)

特開2000-181068

11

成した。酸化チタン層の膜厚は30nmであった。

【0044】次に、オクタトリメトキシシランの5%メチルエチルケトン溶液200gに0.01N塩酸水溶液0.7gを添加した溶液を用い、スピナーにて3000rpm、15秒の条件下、先の酸化チタン層上に塗布した。風乾後、400℃、10分間焼成して、本発明のガラスを基板とする平版印刷版原版を得た。

【0045】本発明の平版印刷版原版の表面に、ガラス製写真乾板に作成した文字画像を密着させ、低圧水銀放電燈(253-310nm、石井商店製)にて15分間照射して印刷版を得た。この時印刷版に於ける光照射部の接触角は5度以下であり、未照射部は135度であった。

【0046】次いで、印刷版をガム液(UG1を2倍に希釈;ポリクロームジャパン社製)にて濡らして乾燥した。印刷版を両面テープで金属板上に固定し印刷を行った。印刷は、湿し水NA108W(1:50希釈、大日本インキ化学工業社製)の存在下、インキローラーにてインキ(GEOS-G紅N、大日本インキ化学工業社製)付けを行った後、ゴムローラーに文字画像を転写し、更に紙上にゴムローラーから文字画像を転写することによって行った。以上の手順で1枚の文字の印刷物を得た。以下、湿し水付け→インキ付け→ゴムローラー転写→紙転写のサイクルで印刷を続けて、500枚の印刷物を得た。この間印刷物としての文字品質は良好であった。

【0047】(実施例2)実施例1で作製したアルミナゾル塗布液を、予め脱脂処理をしたB4ワイドサイズで0.3mm厚のステンレス板鋼上にロッド番号#12のワイヤーにて塗布した。風乾後、400℃にて10分間焼成したのち、90℃の熱水中に10分間浸漬した。浸漬終了後、再度400℃にて10分間焼成することにより花卉状アルミナ層を形成できた。

【0048】次いで実施例1で作製したチタニウムゾル溶液を花卉状アルミナ層の上にロッド番号#8のワイヤーにて塗布した。風乾後、500℃、30分間焼成して酸化チタン層を形成した。次にオクタデシルトリエトキシシランの5%メチルエチルケトン溶液250gに0.01N塩酸水溶液1.0gを添加した溶液を用い、酸化チタン層上にロッド番号#8のワイヤーにて塗布した。風乾後、300℃、10分間焼成して、本発明のステンレス鋼板を基板とする平版印刷版原版を得た。

【0049】本発明の平版印刷版原版の表面に、ガラス製写真乾板に作成した文字画像を密着させ、低圧水銀放電燈(253-310nm、石井商店製)にて30分間

12

照射して印刷版を得た。印刷版をガム(UG1を2倍に希釈;ポリクロームジャパン社製)処理したのち、印刷機(TOKO-820L;東京航空計器社製)に装着した。印刷条件として、印刷速度;1,000枚/時間、印刷用紙;十条ダイヤコートB4、インキ;GEO-S-G紅S(大日本インキ化学工業社製)、湿し水;NA108W(1:50希釈、大日本インキ化学工業社製)の条件下、3,000枚の印刷テストを実施した。得られた印刷物3,000枚は、品質等の問題もなく良好な印刷物であった。

【0050】(実施例3)実施例1で作製したアルミナゾル塗布液を、予め脱脂処理をしたB4ワイドサイズで0.27mm厚のトタン板上にロッド番号#12のワイヤーにて塗布した。風乾後、250℃にて30分間焼成したのち、90℃の熱水中に10分間浸漬した。浸漬終了後、再度250℃にて20分間焼成することにより花卉状アルミナ層を形成できた。

【0051】次いで実施例1で作製したチタニウムゾル溶液を花卉状アルミナ層の上にロッド番号#8のワイヤーにて塗布した。風乾後、250℃、1時間焼成して酸化チタン層を形成した。次にオクタデシルトリエトキシシランの5%メチルエチルケトン溶液250gに0.01N塩酸水溶液1.0gを添加した溶液を用い、酸化チタン層上にロッド番号#8のワイヤーにて塗布した。風乾後、250℃、15分間焼成して、本発明のトタン板を基板とする平版印刷版原版を得た。

【0052】本発明の平版印刷版原版の表面に、ガラス製写真乾板に作成した文字画像を密着させ、低圧水銀放電燈(253-310nm、石井商店製)にて30分間照射して印刷版を得た。印刷版をガム(UG1を2倍に希釈;ポリクロームジャパン社製)処理したのち、印刷機(TOKO-820L;東京航空計器社製)に装着した。印刷条件として、印刷速度;3,000枚/時間、印刷用紙;十条ダイヤコートB4、インキ;GEO-S-G紅S(大日本インキ化学工業社製)、湿し水;NA108W(1:50希釈、大日本インキ化学工業社製)の条件下、3,000枚の印刷テストを実施した。得られた印刷物3,000枚は、品質等の問題もなく良好な印刷物であった。

【0053】

【発明の効果】本発明による、基板上に花卉状アルミナ層、酸化チタン層および有機基が結合した珪素原子を含有するポリシロキサン塗膜層の三層構造を持った平版印刷版原版は、光を照射するだけと言う簡便でクリーンな製版方法により、平版印刷版を製造することができる。

(8)

特開2000-181068

フロントページの続き

(72)発明者 志永 清治

大阪府堺市中区百舌鳥町6-998-3

(72)発明者 松田 厚範

大阪府河内長野市緑ヶ丘中町12-5

Fターム(参考) 2H025 AB03 AC01 AC04 AC05 AC06

AC08 BH03 DA18 DA19 DA40

EA04 EA10

2H096 AA06 BA16 CA05 CA12 CA20

EA02 EA03 EA04 EA05 EA06

EA07

2H114 AA04 AA15 BA01 DA04 DA08

DA14 DA38 GA38